

(4)

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-30333

⑫ Int. Cl.	識別記号	序内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)2月9日
H 01 L 21/304		C - 7376-5F	
B 24 B 37/00		F - 7712-3C	
C 01 B 33/12		6526-4G	
C 09 K 3/14		X - 6683-4H	
H 01 L 21/304		B - 7376-5F	
// H 01 L 21/306		M - 8223-5F	審査請求 有 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 シリコンウェーハの研磨方法及び組成物

⑮ 特願 昭61-113850

⑯ 出願 昭61(1986)5月20日

優先権主張 ⑰ 1985年5月20日 ⑱ 米国(US) ⑲ 736056

⑲ 発明者 チャールズ シー. ベイン アメリカ合衆国, イリノイ 60505, オーロラ, リンジ

⑲ 出願人 ナルコケミカルカンパニー アメリカ合衆国, イリノイ 60521, オークブルック, バターフィールド ロード 2901

⑲ 代理人 弁理士 青木 朗 外4名

明細書

1. 発明の名称

シリコンウェーハの研磨方法及び組成物

2. 特許請求の範囲

1. ゾルのSiO₂含有量に基づいて0.1～5重量%のビペラジン、又は窒素に低級アルキル置換基がついたビペラジンと組合わされた、水性コロイドシリカゾル又はゲルを含んでなる研磨剤で研磨することを含む、シリコンウェーハ及び同様の材料の研磨方法。

2. ゾルのSiO₂含有量に基づいて0.1～5重量%のビペラジンと組合わされた、水性コロイドシリカゾル又はゲルを含んでなる研磨剤で研磨することを含む、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. ゾルのSiO₂含有量に基づいて0.1～5重量%の、窒素に低級アルキル置換基がついたビペラジンと組合わされた、水性コロイドシリカゾル又はゲルを含んでなる研磨剤で研磨することを含む、特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 0.1～5重量%の、6個以下の炭素原子を

含有する水溶性第四アンモニウム塩又は塩基と更に組合わされた前記研磨剤で研磨することを含む、特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 0.1～5重量%の、6個以下の炭素原子を含有する水溶性第四アンモニウム塩又は塩基と更に組合わされた前記研磨剤で研磨することを含む、特許請求の範囲第2項記載の方法。

6. 0.1～5重量%の、6個以下の炭素原子を含有する水溶性第四アンモニウム塩又は塩基と更に組合わされた前記研磨剤で研磨することを含む、特許請求の範囲第3項記載の方法。

7. シリコンウェーハ及び同様の材料を研磨するのに有用な組成物であって、水性コロイドシリカゾル又はゲル、及び前記ゾル又はゲルのSiO₂含有量に基づいて0.1～5重量%のビペラジンを含んでなる組成物。

8. 一次粒子の粒度 (primary particle size) が5～200nmの範囲内のヒュームドシリカ (fumed silica) の水性コロイド分散液を含み、更に、前記ヒュームドシリカ含有量に基づいて0.1～5.0

特開昭62-30333(2)

重量%のビペラジン、又は窒素に低級アルキル置換基がついたビペラジンを含有する、特許請求の範囲第7項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、シリコンウェーハ及び同様の材料を研磨する方法、及びその方法で使用するのに有用な組成物に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

米国特許第3170273号は、コロイドシリカ及びシリカゲルが、半導体デバイスの製造に最も頻繁に使用される半導体結晶表面の研磨剤として有用であることを示す。この特許の開示は、参照によりここに組み入れられる。この特許のシリコン系研磨剤は、シリコン結晶ウェーハの表面を十分研磨するのに特に適し、それゆえに、これらの表面をエピタキシャル成長した結晶層を配置するのに適したものにする。

その特許権者により使用されたゾルのコロイド

シリカ及びシリカゲルの一次粒子の粒度(ultimate particle size)は4~200nmである。商業的見地からすれば、その特許の方法における研磨剤として、粒度が4~100nmの範囲内の水性コロイドシリカゾルを使用するのが好ましい。

米国特許第4169337号は、研磨効力が米国特許第3170273号のものを凌ぐ実質的な改良を開示する。その開示は、参照によりここに組み入れられる。その発明によれば、一次粒子粒度が4~200nm、好ましくは4~100nmの範囲内のコロイド形態のシリカあるいはシリカゲルのいずれかを水溶性アミンと組合せたものを研磨剤として使用して、従来からのタイプ、特にシリコンの半導体表面を効果的に研磨できることが分った。シリカゾル又はゲル中に存在するシリカに関するアミンの量は、ゾル又はゲルのSiO₂含有量に基づいて0.5~5.0%の範囲でよい。アミンの好ましい量は1.0~5.0%、最も好ましくは2.0~4.0%である。

そのアミンは、2~8個の炭素原子を含有すべきであり、好ましくは脂肪族の特性を有する。

米国特許第4462188号には、シリコンウェーハを研磨するために更に改良された水性シリカ組成物が開示されている。この特許は、特に、米国特許第4169337号を実施するために使用する研磨剤は、0.1~5.0重量%、最も好ましくは2.0~4.0重量%の水溶性第四アンモニウム塩又は塩基をそのような組成物に添加する場合に、実質的に改良できることを開示した。

好ましい態様では、水溶性第四アンモニウム塩又はその水酸化物は、7個以上の炭素原子を含有すべきではない。好ましい態様においては、1個以上のアルキル基を含有するが、その鎖の長さは炭素原子2個を超えるべきでない。もちろんその化合物は、水溶性を維持するだけの長さの1個以上の芳香族基を含有できる。それらは、モルホリソその他同種類のものの第四アンモニウム塩のような複素環式の基の一部として窒素原子を含有できる。

米国特許第4462188号の発明で使用することができる典型的水溶性第四アンモニウム塩及び塩基

は、塩化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化ジメチルジエチルアンモニウム、硫酸N,N-ジメチルモルホリニウム、及び臭化テトラブチルアンモニウムである。これらの物質に関しては、塩化テトラメチルアンモニウムが好ましい。

(問題点を解決するための手段及び作用効果)

本発明は、シリコンウェーハ及び同様の材料を研磨するための改良された方法を含み、その方法は、ゾルのSiO₂含有量に基づいて0.1~5重量%のビペラジン、又は窒素に低級アルキル置換基がついたビペラジンと組合せられたコロイドシリカゾル又はゲルを、研磨剤として使用することを含む。ビペラジンは、6個以下の炭素原子を含有する更に別の、0.1~5重量%の水溶性第四アンモニウム塩又は塩基と組合せることができる。

出発原料のシリカゾル

本発明を実施するには、ここに示すように広範囲の水性コロイドシリカ又はゲルを使用できる。

コロイドシリカが好ましい。二つのそのような原料が、NALCOAG 1050及びNALCOAG 1060という名称の下に市販されている。これらのシリカゾル及びそれらの特性を下記に記載する。

NALCOAG 1050

コロイドシリカ (SiO ₂ として)	50%
pH	9.0
平均粒度	16~25nm
平均表面積	120~176m ² /g
比重 (20°C (68°F))	1.390
粘度	0.07Pa·s (70cP) (最大)
Na ₂ O含有量	0.4%

NALCOAG 1060

コロイドシリカ (SiO ₂ として)	50%
pH	8.5
平均粒度	50~70nm
平均表面積	40~60m ² /g
比重 (20°C (68°F))	1.390
粘度 (25°C (77°F))	0.015Pa·s (15cP) (最大)

上に記載したそれらのゾルの外に、他のシリカゾルはもちろんそれらの製造方法も米国特許第3901992号に開示及び記載されており、それは参照によりここに組み入れられる。最後に、出願人は、ビペラジン化合物を含有する水性媒体中にヒュームドシリカ(fumed silica)を分散させてシリカゾル及び/又はゲルを得るときに、向上した結果を得ることができることを発見した。

ビペラジン又は窒素に低級アルキル置換基がついたビペラジン

これらのアミンは、ビペラジンそのものはもちろん、ビペラジン分子の窒素部分に低級アルキル置換基を含有するビペラジンも含む。窒素に低級アルキル置換基がついたビペラジンは、1~4個の炭素原子を含有する低級アルキル基を有するビペラジンとして説明することができる。そのアルキル基は、水素と炭素とから構成されるとは言うものの、それらはOH基、アミノ基、その他同種のもののような他の置換基を含有できる。

本発明を実施するのに使用することができる、

窒素に低級アルキル置換基がついたビペラジンは、下記の化合物である。

N-アミノエチルビペラジン

1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ビペラジン

上記の化合物に関しては、ビペラジンが好ましい。

使用するビペラジン、又は窒素に低級アルキル置換基がついたビペラジンの量は、水性シリカが含有するSiO₂の重量に基づいて0.1~5重量%の間である。好ましい量は、1.0~5%、最も好ましくは2~4%である。先に引用した米国特許第4169337号及び第4462188号に示されたように、研磨の操作は、通常1.0より大きいアルカリ性pH領域で行なう。従って、研磨溶液は約1.1以上のpHに調整することが必要である。これは、最終の研磨操作で達成すると考えられる特別の効果に応じてナトリウム塩基又はカリウム塩基のいずれかで行なうことができる。

発明の利点

ウェーハの研磨に適用するためにシリカゾルと

組合せたビペラジンは、ヒュームドシリカと組合せたビペラジンが提供するように、多数の利点を提供する。それらの利点は、次のように要約できる。

1. 2%のレベルのビペラジンは、同じ研磨速度を与えるのにアミノエチルエタノールアミンより少量のコロイドシリカを必要とする。
2. コロイドシリカの存在下におけるビペラジンは、時間がたっても製品の変色を示さない。
3. コロイドシリカの存在下における2%のレベルのビペラジンは、微生物を殺し、又はその成長を抑制する別の化学薬品を必要としない。
4. シリコンウェーハの研磨には高いpHが必要である。強塩基性のビペラジンの系統は、pHを調整するのに必要とする苛性アルカリが少量である。
5. ビペラジンの存在下におけるヒュームドシリカの水性分散液は、シリカレベルが同じ(2.4%)であるビペラジン含有コロイドシリカに関して、又はシリカレベルがより高い(3.2%)アミノエチルエタノールアミン含有コロイドシリカに

対して、+10.6%～+18.2%の研磨速度の改良を示す。例えば、0.22%の水酸化カリウムと2.0%のビペラジンのフレークとを含有する67.78gの水に、30gのCabosilM-5(商品名)を分散させた。ヒュームドシリカの分散配合物は、1部の製品を14部の水を加えて希釈したときに、上記の研磨結果を生じた。

(実施例)

本発明の利点を説明するため、米国特許第4169337号に記載及び示されたように研磨試験を行なった。これらの試験の結果を下記に示す。

以下に記載する試験においては、本発明の組成物を米国特許第4169337号に記載されたタイプの、アミンを含有する市販のシリカゾル製品と対照して比較した。この製品は、水性のコロイドシリカゾルである。それは、平均粒度が50～100nmであり、ナトリウム安定化され、5.0重量%のコロイドシリカ粒子と2重量%のアミノエチルエタノールアミンとを含有する。同様の結果が、水酸化ナ

トリウム以外の塩基を加えたビペラジンで得られる。この市販物質は以下組成物1と呼ぶ。

シリコンウェーハ研磨に使用した製品を下記に要約して示す。

組成物2	Na-Stab	SiO ₂ 40% + ビペラジン1.2%
組成物3	Na-Stab	SiO ₂ 40% + ビペラジン1.6%
組成物4	Na-Stab	SiO ₂ 40% + ビペラジン2.0%
組成物5	Na-Stab	SiO ₂ 40% + ビペラジン2.5%
組成物6	Na-Stab	SiO ₂ 40% + ビペラジン3.0%
組成物7	K-Stab	SiO ₂ 40% + ビペラジン1.6%
組成物8	K-Stab	SiO ₂ 40% + ビペラジン2.0%
組成物9	Na-Stab	SiO ₂ 40% + ビペラジン2.0% + DEA 140ppm
組成物10	市販のシリカ1	SiO ₂ 30%
組成物11	実験用シリカ、K-Stab	SiO ₂ 30% + ビペラジン2.0%
組成物12	実験用シリカ、K-Stab	SiO ₂ 30% + ビペラジン2.0%
組成物13	実験用シリカ、K-Stab	SiO ₂ 30% + ビペラジン2.0%

第1表
ストラスバーグ研磨機試験の概要

組成物	希釈度	使用したSiO ₂ (%)	pH	10gについて 使用した45%KOHの 量(g)	圧力 (kPa(psi))	温度 (°C)	研磨時間 (min)	試験回数	研磨速度* (μm/10min) (mil/10min)	組成物1 との相異 (%)
1	20/1	3.2	11.1	6.6	5.5 (8)	4.9 - 5.1	1.0	5	23.6 (0.93)	-
2	20/1	2.4	11.2	6.6	5.5 (8)	4.6 - 5.2	1.0	2	22.6 (0.89)	-4.4
3	20/1	2.4	11.1	6.6	5.5 (8)	4.8 - 5.1	1.0	3	23.9 (0.94)	+1.1
4	20/1	2.4	11.1	6.6	5.5 (8)	4.7 - 5.1	1.0	2	24.4 (0.96)	+3.2
5	20/1	2.4	11.1	6.6	5.5 (8)	4.7 - 5.1	1.0	2	24.9 (0.98)	+5.4
6	20/1	2.4	11.1	6.6	5.5 (8)	4.7 - 5.1	1.0	2	24.6 (0.97)	+4.3
7	20/1	2.4	11.1	6.6	5.5 (8)	4.4 - 5.1	1.0	2	23.6 (0.93)	0
8	20/1	2.4	11.2	6.6	5.5 (8)	4.3 - 4.9	1.0	2	23.1 (0.91)	-2.2
1	20/1	3.2	10.6	6.6	5.5 (8)	4.6 - 5.1	1.0	3	24.1 (0.95)	-
8	20/1	2.4	11.0	6.6	5.5 (8)	4.7 - 5.2	1.0	2	23.9 (0.94)	-1.1
9	20/1	2.4	11.2	6.6	5.5 (8)	4.6 - 5.1	1.0	2	23.9 (0.94)	-1.0

第 2 表
ストラスバーグ研磨機試験の概要

組成物	希釈度	使用したSiO ₂ (%)	pH	10 gについて 使用した45% KOH の 量(g)	圧 力 (kPa(psi))	温 度 (°C)	研磨時間 (min)	試験 回数	研磨速度* (μm/10min (mil/10min))	組成物1 との相異 (%)
1	20/1	3.2	11.0	6.6	55 (8)	47 - 51	1.0	5	24.4 (0.96)	-
8	20/1	2.4	11.2	6.6	55 (8)	45 - 50	1.0	3	23.9 (0.94)	- 2.1
10	10/1	3.2	11.0	6.6	55 (8)	44 - 53	1.0	2	16.8 (0.66)	- 31.2
11	10/1	3.2	11.1	13.2	55 (8)	45 - 51	1.0	2	27.4 (1.08)	+ 12.5

第 3 表
ストラスバーグ研磨機試験の概要

組成物	希釈度	使用したSiO ₂ (%)	pH	10 gについて 使用した45% KOH の 量(g)	圧 力 (kPa(psi))	温 度 (°C)	研磨時間 (min)	試験 回数	研磨速度* (μm/10min (mil/10min))	組成物1 との相異 (%)
1	20/1	3.2	11.1	6.6	47 (6.8)	44 - 51	1.0	2	23.1 (0.91)	-
11	14/1	2.4	11.1	9.9	47 (6.8)	44 - 52	1.0	1	26.4 (1.04)	+ 14.3
12	6/1	3.2	11.1	6.6	47 (6.8)	45 - 52	1.0	2	26.9 (1.06)	+ 16.5
13	10/1	3.2	11.0	6.6	47 (6.8)	44 - 51	1.0	2	26.4 (1.04)	+ 14.3
1	20/1	3.2	11.2	6.6	47 (6.8)	44 - 51	1.0	2	22.9 (0.90)	-
8	20/1	2.4	10.4	6.6	47 (6.8)	43 - 51	1.0	2	22.9 (0.90)	0
11	14/1	2.4	10.7	9.9	47 (6.8)	45 - 52	1.0	2	26.4 (1.04)	+ 15.6
11	10/1	3.2	10.8	13.2	47 (6.8)	45 - 52	1.0	2	27.7 (1.09)	+ 21.1

第 4 表
シルテック研磨機試験

組成物	希釈度	使用したSiO ₂ (%)	pH	10 gについて 使用した45% KOH の 量(g)	圧 力 (kPa(psi))	温 度 (°C)	研磨時間 (min)	試験 回数	研磨速度* (μm/10min (mil/10min))	組成物1 との相異 (%)
1	20/1	3.2	11.1	6.6	44 (6.4)	40 - 51	2.0	1 2 3 4 5 平均	21.6 (0.85) 21.8 (0.86) 21.8 (0.86) 22.1 (0.87) 22.6 (0.89) 22.1 (0.87)	-
8	20/1	2.4	11.2	6.6	44 (6.4)	40 - 51	2.0	1 2 3 4 5 平均	21.1 (0.83) 21.1 (0.83) 21.1 (0.83) 21.8 (0.86) 21.3 (0.84) 21.3 (0.84)	- 3.4
10	10/1	3.2	11.0	6.6	44 (6.4)	40 - 51	2.0		12.7 (0.50)	- 42.5

第 5 表
シリテック研磨機試験の概要
圧 力 = 4.7 kPa (6.8psi)
研磨時間 = 20 min

組成物	希釈度	使用した SiO ₂ (%)	pH	10 gについて 使用した45% KOH の 量(g)	温 度 (°C)	ウェーハ 数	研磨速度 [*] (μm/10min) (mil/10min)	組成物 1 との相異 (%)
1	20/1	3.2	11.2	6.6	40 - 51	28	21.8 (0.86)	-
1	20/1	3.2	10.9	6.6	40 - 50	28	22.6 (0.89)	-
8	20/1	2.4	11.2	6.6	40 - 50	28	22.6 (0.89)	-
8	20/1	2.4	10.9	6.6	40 - 51	28	21.3 (0.84)	- 4.5
11	14/1	2.4	11.1	9.9	40 - 51	28	26.4 (1.04)	+ 18.2
11	14/1	2.4	10.9	9.9	43 - 51	28	26.4 (1.04)	+ 18.2
1	20/1	3.2	11.2	6.6	39 - 50	28	21.1 (0.83)	-
1	20/1	3.2	10.9	6.6	40 - 51	28	21.6 (0.85)	-
11	20/1	1.7	11.1	14.1	40 - 50	28	23.4 (0.92)	+ 4.5
11	20/1	1.7	10.8	14.1	40 - 50	28	23.1 (0.91)	+ 3.4

第 6 表

粒度及びビペラジン濃度が研磨速度に与える効果

使用したシリカ	粒径 (nm)	ビペラジン(1) 濃度(%)	研磨速度 [*] (μm/10min) (mil/10min)	組成物 1 との相異 (%)
Nalco 1050	2.0	5	36.1 (1.42)	+ 1.4
Nalco 1060	6.0	5	36.3 (1.43)	+ 2.1
実験用クリカナル	7.5	2	37.1 (1.46)	+ 4.3
実験用クリカナル	7.5	4	37.3 (1.47)	+ 5.0
実験用クリカナル	7.5	5	40.3 (1.59)	+ 13.6
実験用クリカナル	7.5	7	35.8 (1.41)	+ 0.7
実験用クリカナル	7.5	10	32.3 (1.27)	- 9.3

組成物 1 の研磨速度 = 35.6 μm/10min

(1.40 mil/min)

第 7 表

置換されたビペラジンが研磨速度に与える効果

ビペラジン 化合物 のタイプ	濃 度 (%)	研 磨 速 度 [*] (μm/10min) (mil/10min)	組成物 1 と の相異(%)
ビペラジン	2	37.1 (1.46)	+ 4.3
N-アミノイチル ビペラジン	2	34.3 (1.35)	- 3.6
1,4-ビス(3-アミノ プロピル)ビペラジン	2	40.1 (1.58)	+ 12.8 ルート損傷
1,4-ビス(3-アミノ プロピル)ビペラジン	4	41.1 (1.62)	+ 15.7 ルート損傷

組成物 1 の研磨速度 = 35.6 μm/min

(1.40 mil/min)

手 続 補 正 書

昭和61年7月21日

特許庁長官 黒田明雄 殿

上記に一覧した組成物の全てにおいては特に断らない限り、出発原料のシリカは、組成物1で使用したコロイドシリカを40重量%に希釈したシリカであった。更に、一覧した試験の全てにおいて、ビペラジンを使用した。

第7表は、窒素に置換基がついたビペラジンで研磨することの効果を示す。これらの物質のいくつかは、ビペラジンよりも効果的でないか、あるいは既存の研磨パッドの材料ではパッドに損傷を生ずるかのいずれかである。

特許出願人

ナルコケミカルカンパニー

特許出願代理人

弁理士 青木朗

弁理士 西館和之

弁理士 古賀哲次

弁理士 山口昭之

弁理士 西山雅也

名称 ナルコケミカルカンパニー

4. 代理 人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (8579) 青木朗 [之青弁
印] (外4名)

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第12頁の表の下に次の文を加入する。
 「なお上表中、「Na-Stab」は該組成物がナトリウムで安定化されていることを、「K-Stab」は該組成物がカリウムで安定化されていることを、「シリカ1」はそれがナトリウムで安定化された一般に入手可能な市販のシリカであることを示す。」
- (2) 同第13頁第1表第10欄の「研磨速度」の右肩に付した「*」を削除する。
- (3) 同第14頁第2表第10欄の「研磨速度」の右肩に付した「*」を削除する。
- (4) 同第14頁第3表第10欄の「研磨速度」の右肩に付した「*」を削除する。
- (5) 同第15頁第4表第10欄の「研磨速度」の右肩に付した「*」を削除する。
- (6) 同第16頁第5表第8欄の「研磨速度」の右肩に付した「*」を削除する。

(ト) 同第17頁第6表第3欄の「ビペラジン」の右側に付した「(1)」を削除する。

(チ) 同第17頁第6表第4欄の「研磨速度」の右肩に付した「*」を削除する。

(リ) 同第18頁第7表第3欄の「研磨速度」の右肩に付した「*」を削除する。